

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92012 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/36** 9, 55232 Alzey (DE). **KERN, Ulrich** [DE/DE]; Wilhelm-von-Erlanger-Str. 23, 55218 Ingelheim (DE).
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05608 **PEIFFER, Herbert** [DE/DE]; Thüringer Strasse 26, 55126 Mainz (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 2001 (17.05.2001) (74) Anwälte: **ZOUNEK, Nikolai** usw.; Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(30) Angaben zur Priorität: 100 26 177.9 26. Mai 2000 (26.05.2000) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **mitsubishi polyester film gmbh** [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MURSCHALL, Ursula** [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nierstein (DE). **BENNETT, Cynthia** [US/DE]; Am Wiesenweg
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WHITE, HIGH-GLOSS, POLYESTER FILM CONTAINING CYCLO-OLEFIN COPOLYMERS (COC), A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: WEISSE, HOCHGLÄNZENDE, POLYESTERFOLIE ENTHALTEND CYCLOOLEFINCOPOLYMER (COC), VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to biaxially orientated, co-extruded polyester films, which have at least one base layer that contains a thermoplastic polyester, preferably polyethylene terephthalate and approx. 2 to 60 wt.-% of a cyclo-olefin copolymer that is preferably composed of norbornene and ethylene units and which have at least one cover layer that is devoid of a COC and which optionally have additional cover or intermediate layers and can contain conventional additives such as stabilisers and anti-blocking agents. Said films are characterised in particular by a degree of whiteness > 70 %, an opacity > 55 % and a gloss, (at least on one side) > 100 and are therefore suitable for numerous industrial applications. During the production of the films in accordance with the co-extrusion process, up to 70 wt.-% of reclaimed product can be used, without having a noticeable negative effect on the physical properties of the film.

(57) Zusammenfassung: Biaxial orientierte, koextrudierte Polyesterfolien, die mindestens eine Basisschicht, die einen thermoplastischen Polyester, bevorzugt Polyethylenterephthalat, und ca. 2 bis 60 Gew.-% eines Cycloolefincopolymeren, das bevorzugt aus Norbornen- und Ethylen-Einheiten aufgebaut ist, enthält, und die mindestens eine Deckschicht, die kein COC enthält, und die gegebenenfalls weitere Deck- bzw. Zwischenschichten aufweisen und die übliche Additive wie Stabilisatoren und Antiblockmittel enthalten können, zeichnen sich insbesondere durch einen Weissgrad von > 70 %, eine Opazität von > 55 % und einen Glanzmindestens einseitig - von > 100 aus und sind daher für zahlreiche industrielle Anwendungen geeignet. Bei der Herstellung der Folien nach dem Koextrusionsverfahren können bis zu 70 Gew.-% an Regenerat verwendet werden, ohne dass die physikalischen Eigenschaften der Folien nennenswert negativ beeinflusst werden.

WO 01/92012 A1

WEISSE, HOCHGLÄNZENDE, POLYESTERFOLIE ENTHALTEND CYCLOOLEFINCOPOLYMER (COC)
VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine weiße, hochglänzende, biaxial orientierte,
5 koextrudierte Polyesterfolie, die aus mindestens einer Basisschicht und mindestens
einer Deckschicht besteht, wobei die Basisschicht einen Polyesterrohstoff und ein
Cycloolefincopolymer (COC) enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur
Herstellung der Polyesterfolie sowie ihre Verwendung.

10 Weiße, biaxial orientierte Polyesterfolien sind nach dem Stand der Technik bekannt.

In der DE-A 2 353 347 wird ein Verfahren zur Herstellung einer ein- oder mehr-
schichtigen, milchigen Polyesterfolie beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist,
dass man ein Gemisch aus Teilchen eines linearen Polyesters und 3 bis
15 27 Gew.-% eines Homopolymeren oder Mischpolymeren von Ethylen oder Pro-
pylen herstellt, das Gemisch als Film extrudiert, den Film abschreckt und durch
Verstrecken in senkrecht zueinander verlaufenden Richtungen biaxial orientiert und
den Film thermofixiert. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass das bei der
Herstellung der Folie anfallende Regenerat (im Wesentlichen ein Gemisch aus
20 Polyesterrohstoff und Ethylen- oder Propylen-Mischpolymer) nicht mehr eingesetzt
werden kann, da ansonsten die Folie verfärbt bzw. gelb wird. Das Verfahren ist
damit unwirtschaftlich. Außerdem weist die Folie hohe Rauigkeiten auf und hat
damit ein sehr mattes Aussehen (sehr niedriger Glanz), was für viele Anwen-
dungszwecke unerwünscht ist.

25 In der EP-A 0 300 060 wird eine einschichtige Polyesterfolie beschrieben, die außer
Polyethylenterephthalat noch 3 bis 40 Gew.-% eines kristallinen Propylen-
polymeren und 0,001 bis 3 Gew.-% einer oberflächenaktiven Substanz enthält. Die
oberflächenaktive Substanz bewirkt, dass die Anzahl der Vakuolen in der Folie
30 ansteigt und gleichzeitig ihre Größe in gewünschtem Maße abnimmt. Hierdurch wird
eine höhere Opazität und eine niedrigere Dichte der Folie erzielt. Nachteilig ist auch

hier, dass das bei der Herstellung der Folie anfallende Regenerat (im Wesentlichen ein Gemisch aus Polyesterrohstoff und Propylen-Homopolymer) nicht mehr eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie gelb verfärbt wird. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich. Außerdem weist die Folie hohe Rauigkeiten auf und
5 hat damit ein sehr mattes Aussehen (sehr niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.

In der EP-A 0 360 201 wird eine zumindest zweischichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Basisschicht mit feinen Vakuolen aufweist, deren Dichte
10 zwischen 0,4 und 1,3 kg/dm³ liegt und mindestens eine Deckschicht aufweist, deren Dichte größer als 1,3 kg/dm³ ist. Die Vakuolen werden durch Zugabe von 4 bis 30 Gew.-% eines kristallinen Propylenpolymeren und anschließender biaxialer Streckung der Folie erzielt. Durch die zusätzliche Deckschicht wird die Herstellbarkeit der Folie besser (keine Streifenbildung auf der Oberfläche der Folie), die
15 Oberflächenspannung wird erhöht und die Rauigkeit der laminierten Oberfläche kann verringert werden. Nachteilig ist auch hier, dass das bei der Herstellung der Folie anfallende Regenerat (im Wesentlichen ein Gemisch aus Polyesterrohstoff und Propylen-Homopolymer) nicht mehr eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie gelb verfärbt wird. Das Verfahren ist damit unwirtschaftlich. Außerdem weisen
20 die in den Beispielen aufgeführten Folien hohe Rauigkeiten auf und haben damit ein mattes Aussehen (niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.

In der EP-A 0 795 399 wird eine zumindest zweischichtige Polyesterfolie
25 beschrieben, die eine Basisschicht mit feinen Vakuolen aufweist, deren Dichte zwischen 0,4 und 1,3 kg/dm³ liegt, und mindestens eine Deckschicht aufweist, deren Dichte größer als 1,3 kg/dm³ beträgt. Die Vakuolen werden durch Zugabe von 5 bis 45 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers zum Polyesterrohstoff der Basisschicht und anschließende biaxiale Streckung der Folie erzeugt. Als
30 thermoplastische Polymere werden u.a. Polypropylen, Polyethylen, Polymethyl-Penten, Polystyrol oder Polycarbonat genannt, wobei Polypropylen das bevorzugte

thermoplastische Polymer ist. Durch die zusätzliche Deckschicht wird die Herstellbarkeit der Folie besser (keine Streifenbildung auf der Oberfläche der Folie), die Oberflächenspannung wird erhöht und die Rauigkeit der laminierten Oberfläche kann den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden. Eine weitere Modifizierung der Folie in der Basisschicht und/oder in den Deckschichten mit Weiß-Pigmenten (in der Regel TiO_2) und/oder mit optischen Aufhellern ermöglicht die Anpassung der Folieneigenschaften an die jeweiligen Anwendungserfordernisse. Nachteilig ist jedoch auch hier, dass das bei der Herstellung der Folie anfallende Regenerat (im Wesentlichen ein Gemisch aus Polyesterrohstoff und dem additiven Rohstoff) nicht mehr eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie undefiniert in der Farbe verändert wird, was für viele Anwendungen unerwünscht ist. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich. Außerdem weisen die in den Beispielen aufgeführten Folien hohe Rauigkeiten auf und haben damit ein mattes Aussehen (niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.

In der DE-A 195 40 277 wird eine ein- oder mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Basisschicht mit feinen Vakuolen aufweist, deren Dichte zwischen $0,6$ und $1,3 \text{ kg/dm}^3$ liegt, und eine Doppelbrechung in der Ebene aufweist, die von $-0,02$ bis $0,04$ reicht. Die Vakuolen werden durch Zugabe von 3 bis 40 Gew.-% eines thermoplastischen Harzes zum Polyesterrohstoff der Basisschicht und anschließende biaxiale Streckung der Folie erzeugt. Als thermoplastische Harze werden u.a. Polypropylen, Polyethylen, Polymethyl-Penten, cyclische Olefin-Polymere, Polyacrylharze, Polystyrol oder Polycarbonat genannt, wobei Polypropylen und Polystyrol bevorzugte Rohstoffe sind. Durch Einhaltung der angegebenen Grenzen für die Doppelbrechung der Folie zeichnet sich die beanspruchte Folie insbesondere durch eine gute Reißfestigkeit und gute Isotropieeigenschaften aus. Nachteilig bleibt, dass das bei der Herstellung der Folie anfallende Regenerat nicht mehr eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie undefiniert in der Farbe verändert wird, was für viele Anwendungen unerwünscht ist. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich. Außerdem weisen die in den

Beispielen aufgeführten Folien hohe Rauigkeiten auf und haben damit ein mattes Aussehen (niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine weiße Polyesterfolie bereitzustellen, die sich insbesondere durch einen sehr hohen Glanz und durch eine verbesserte Herstellbarkeit, d.h. geringe Herstellkosten, auszeichnet, ohne dabei die oben genannten nachteiligen Eigenschaften aufzuweisen. Insbesondere sollte gewährleistet sein, dass das bei dem Herstellprozeß immanent anfallende Regenerat in einer Konzentration von
10 bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder verwendet werden kann, ohne dass dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden. Insbesondere sollte durch die Regeneratzugabe keine nennenswerte Verfärbung bzw. Gelbfärbung der Folie auftreten.

15 Die Aufgabe wird gelöst durch eine weiße, hochglänzende, biaxial orientierte, koextrudierte Polyesterfolie im Dickenbereich von bevorzugt 4 bis 500 µm bestehend aus mindestens einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht, wobei die Basisschicht zusätzlich ein Cycloolefincopolymeres (COC) enthält. Die
20 Konzentration des COC beträgt bevorzugt von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht. Die Glasübergangstemperatur des Cycloolefincopolymeren (COC) liegt bevorzugt im Bereich von 70 bis 270 °C, und mindestens eine Folienoberfläche (Deckschicht) weist einen Glanzwert (Meßwinkel 20°) von größer 100 auf.

25 Ein hoher Oberflächenglanz bedeutet, dass der Glanz bei > 100 (DIN 67530 bei einem Meßwinkel von 20°), vorzugsweise bei > 120 und insbesondere bei > 130 liegt.

30 Unter einer weißen Polyesterfolie im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Folie verstanden, die einen Weißgrad von mehr als 70 %, bevorzugt von mehr als

75 % und besonders bevorzugt von mehr als 80 %, aufweist. Des Weiteren beträgt die Opazität der erfindungsgemäßen Folie mehr als 55 %, bevorzugt mehr als 60 % und besonders bevorzugt mehr als 65 %.

- 5 Zur Erzielung des gewünschten Weißgrades der erfindungsgemäßen Folie sollte der Anteil an dem Cycloolefincopolymeren (COC) in der Basisschicht größer als 2 % sein. Ist der Cycloolefincopolymer (COC)-Gehalt andererseits größer als 60 %, so besteht die Gefahr, dass sich die Folie nicht mehr wirtschaftlich herstellen läßt, da sie unter Umständen nicht mehr verfahrenssicher verstreckt werden kann.

- 10 Weiterhin ist bevorzugt, dass die Glasübergangstemperatur des eingesetzten Cycloolefincopolymeren (COC) größer als 70 °C ist. Andernfalls (bei einer Glasübergangstemperatur von kleiner als 70 °C) ist das Rohstoffgemisch unter Umständen schlechter verarbeitbar (schlechter extrudierbar), der gewünschte
- 15 Weißgrad wird unter Umständen nicht mehr erreicht und das eingesetzte Regenerat führt zu einer Folie, die eine erhöhte Gelbfärbung aufweisen kann. Ist andererseits die Glasübergangstemperatur des ausgewählten Cycloolefincopolymeren (COC) größer als 270 °C, so wird sich die Rohstoffmischung unter Umständen im Extruder nicht mehr ausreichend homogen dispergieren lassen. Dies hätte dann eine Folie
- 20 mit inhomogenen Eigenschaften zur Folge.

- In der bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie liegt die Glasübergangstemperatur der verwendeten COCs in einem Bereich von 90 bis 250 °C und in der besonders bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 110
- 25 bis 220 °C.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch den Zusatz eines Cycloolefincopolymeren (COC) in der vorstehend beschriebenen Weise eine weiße, opake, glänzende Folie hergestellt werden kann.
- 30

Entsprechend der Menge und der Art des zugegebenen Cycloolefincopolymeren (COC) kann der Weißgrad und die Opazität der Folie exakt eingestellt und den jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Durch diese Maßnahme ist es möglich, auf andere gängige weiß- und opakmachende Additive weitgehend zu verzichten. Weiterhin war es sehr überraschend, dass die Oberflächenrauigkeit der Folie wesentlich geringer und damit der Glanz der Folie wesentlich höher ist, als bei vergleichbaren Folien nach dem Stand der Technik. Vollkommen überraschend war darüber hinaus der zusätzliche Effekt, dass das Regenerat nicht, wie die polymeren Additive nach dem Stand der Technik, zur Gelbfärbung neigt.

Alle diese beschriebenen Merkmale waren nicht vorhersehbar. Dies umso mehr, da z.B. COCs zwar zum bevorzugten Polyester Polyethylterephthalat weitgehend inkompatibel sind, bekanntlich aber mit ähnlichen Streckverhältnissen und Strecktemperaturen orientiert werden, wie Polyethylterephthalat. Unter diesen Voraussetzungen hätte der Fachmann erwartet, dass bei den erfindungsgemäßen Herstellbedingungen keine weiße, opake Folie mit hohem Glanz produziert werden kann.

Insbesondere in den bevorzugten und den besonders bevorzugten Ausführungsformen zeichnet sich die erfindungsgemäße Folie durch einen hohen/bzw. durch einen besonders hohen Weißgrad und eine hohe/bzw. durch eine besonders hohe Opazität in Kombination mit einem hohen Oberflächenglanz auf mindestens einer Folienoberfläche aus, wobei die Farbänderung der Folie durch die Regeneratzugabe äußerst gering bleibt.

Die erfindungsgemäße Folie ist mehrschichtig. Mehrschichtige Ausführungsformen sind mindestens zweischichtig und umfassen immer die COC-haltige Basisschicht und zumindest eine weitere Deckschicht. In einer bevorzugten Ausführungsform bildet die COC-haltige Schicht die Basisschicht der Folie mit mindestens einer, vorzugsweise mit beidseitigen Deckschichten, wobei gegebenenfalls einseitig oder beidseitig Zwischenschichten vorhanden sein können. Der Schichtaufbau der Folie

ist dann z.B. A-B-C, wobei B die Basisschicht und A und C die Deckschichten sind, die gleich oder verschieden sein können. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bildet die COC-haltige Schicht auch eine Zwischenschicht der Mehrschichtfolie. Weitere Ausführungsformen mit COC-haltigen Zwischenschichten sind fünfschichtig aufgebaut und haben neben der COC-haltigen Basisschicht beidseitig COC-haltige Zwischenschichten. In einer weiteren Ausführungsform kann die COC-haltige Schicht zusätzlich zur Basisschicht, einseitig eine Deckschicht auf der Basis- oder Zwischenschicht bilden. Die Basisschicht ist im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenige Schicht, welche bevorzugt 50 % bis 99,5 %, insbesondere 60 bis 95 %, der Gesamtfoliendicke ausmacht. Die Deckschichten sind die Schichten, welche die äußeren Schichten der Folie bilden.

Die COC-haltige Basisschicht der erfindungsgemäßen Folie enthält einen thermoplastischen Polyester, vorzugsweise ein Polyesterhomopolymeres, ein COC sowie gegebenenfalls weitere zugesetzte Additive in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält diese Schicht bevorzugt mindestens 20 Gew.-% bis 98 Gew.%, vorzugsweise 40 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 98 Gew.-%, an thermoplastischen Polyester, bezogen auf das Gewicht der Schicht.

Geeignete thermoplastische Polyester für die Basisschicht sind bevorzugt Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan und Terephthalsäure (= Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat-bibenzoat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 mol-%, bevorzugt mindestens 95 mol-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch z.B. in der Schicht A (A=Deckschicht 1) und/oder der Schicht C

(C=Deckschicht 2) einer mehrschichtigen Folie ABC (B=Basisschicht) vorkommen können.

5 Geeignete andere aliphatische Dirole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere
10 aromatische Dirole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ gut geeignet.

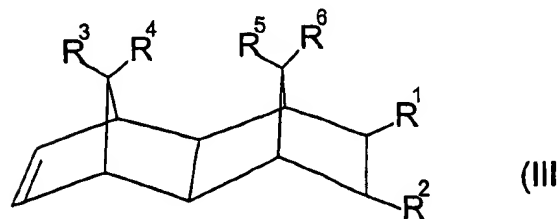
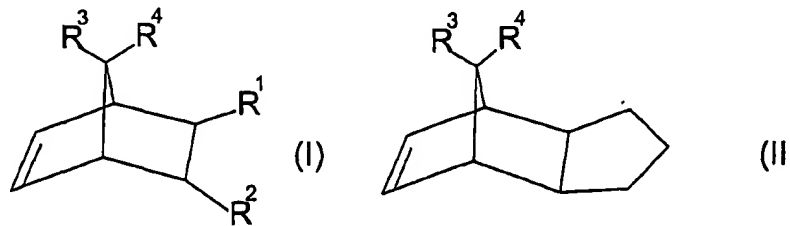
Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren,
15 Naphtalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder -1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die $(\text{C}_3-\text{C}_{19})$ -Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.
20

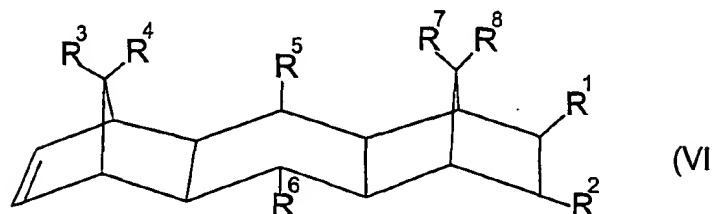
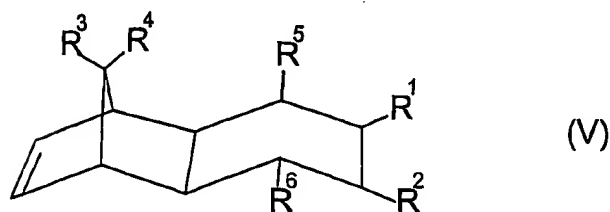
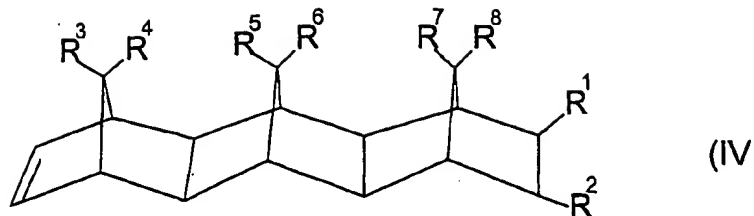
Die Herstellung der erfindungsgemäßen zu verwendenden Polyester kann z.B.
25 nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die
30 Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart

von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

Erfindungsgemäß enthält/enthalten die COC-haltige Schicht/en ein Cycloolefin-
 5 copolymeres (COC) in einer Menge von bevorzugt minimal 2,0 Gew.-%, insbesondere 4 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 6 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der mit COC ausgerüsteten Schicht. Es ist sehr vorteilhaft für die vorliegende Erfindung, wenn das verwendete Cycloolefincopolymeres (COC)
 10 mit dem thermoplastischen Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat nicht verträglich ist und mit diesem keine homogene Mischung bildet.

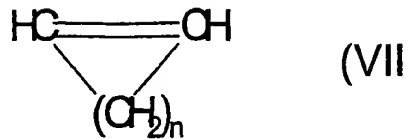
Cycloolefinpolymere sind allgemein Homopolymerisate oder Copolymerisate, welche polymerisierte Cycloolefineinheiten und gegebenenfalls acyclische Olefine als Comonomer enthalten. Für die vorliegende Erfindung sind besonders Cyclo-
 15 olefinpolymere geeignet, die 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 50-95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte Cycloolefineinheiten enthalten. Bevorzugt sind insbesondere Polymere, die aus den Monomeren der cyclischen Olefinen der
 20 Formeln I, II, III, IV, V oder VI aufgebaut sind:





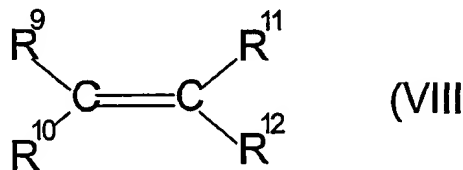
5 In diesen Formeln sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander
 gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{30} -
 Kohlenwasserstoffrest; oder zwei oder mehrere der Reste R^1 bis R^8 sind cyclisch
 verbunden, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln gleiche oder
 unterschiedliche Bedeutung haben. C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffreste sind bevorzugt
 lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylreste, C_6 - C_{18} -Arylreste, C_7 - C_{20} -Alkylarylreste
 10 oder cyclische C_3 - C_{20} -Alkylreste oder acyclische C_2 - C_{20} -Alkenylreste.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Cycloolefinpolymere 0 bis 45
 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte
 Einheiten mindestens eines monocyclischen Olefins der Formel VII enthalten:



Hierin ist n eine Zahl von 2 bis 10.

5 Gegebenenfalls können die Cycloolefinpolymere 0 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte Einheiten eines acyclischen Olefins der Formel VIII enthalten:



10 Hierin sind R^9 , R^{10} , R^{11} , und R^{12} unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder C_6 - C_{14} -Arylrest.

15 Ebenfalls prinzipiell geeignet sind Cycloolefinpolymere, welche durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI und anschließende Hydrierung erhalten werden.

20 Cycloolefinhomopolymere sind aus einem Monomeren der Formeln I-VI aufgebaut. Diese Cycloolefin-Polymere sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung weniger geeignet. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Cycloolefincopolymerisate (COC) geeignet, welche mindestens ein Cycloolefin der Formeln I bis VI und mindestens ein Comonomer enthalten. Bevorzugte Comonomere sind die acyclischen Olefine der Formel VIII. Im vorstehenden wie im nachfolgenden werden die erfindungsgemäß verwendbaren Cycloolefincopolymerisate COC genannt. Dabei sind als acyclische Olefine VIII solche bevorzugt, die

2 bis 20 C-Atome aufweisen, insbesondere unverzweigte acyclische Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen wie beispielsweise Ethen, Propen und/oder Buten. Der Anteil polymerisierter Einheiten acyclischer Olefine der Formel VIII beträgt bis zu 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Cycloolefincopolymers.

Unter den Cycloolefincopolymeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die polymerisierte Einheiten polycyclischer Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen, 5-Methyl-Norbornen oder Tetracyclododecen, enthalten. Geeignete Monomere sind weiterhin Dimethyloctahydronaphthalin und Cyclopenten. Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere (COC), die polymerisierte Einheiten acyclischer Olefine, insbesondere Ethylen, enthalten. Wiederum besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere, welche 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% an acyclischem Olefin enthalten (bezogen auf das Gewicht des Copolymeren).

Die beschriebenen Cycloolefinpolymeren weisen im allgemeinen Glasübergangstemperaturen zwischen -20 °C und 400 °C auf. Für die Erfindung sind bevorzugt Cycloolefincopolymerisate (COC) verwendbar, die eine Glasübergangstemperatur von größer als 70 °C, vorzugsweise größer als 90 °C und insbesondere größer als 110 °C aufweisen. Die Viskositätszahl (Dekalin, 135 °C, DIN 53 728) liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,1 und 200 ml/g, bevorzugt zwischen 50 und 150 ml/g.

Die Herstellung der Cycloolefincopolymere (COC) geschieht durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Dokumenten beschrieben. Geeignete Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titan- bzw. Vanadiumverbindungen in Verbindung mit Aluminiumorganylen werden in DD 109 224, DD 237 070 und EP-A-0 156 464 beschrieben. EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefincopolymeren (COC) mit Katalysatoren, basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in oben genannten

Schriften beschriebenen Herstellungsverfahren von Cycloolefinpolymeren wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Die Cycloolefinopolymere werden entweder als reines Granulat oder als granu-
5 liertes Konzentrat (Masterbatch) in die Folie eingearbeitet, indem das Polyester-
granulat oder -pulver mit dem Cycloolefinopolymer (COC) bzw. dem Cycloolefin-
copolymer (COC)-Masterbatch vorgemischt und anschließend dem Extruder
zugeführt wird. Im Extruder werden die Komponenten weiter vermischt und auf
Verarbeitungstemperatur erwärmt. Dabei ist es für das erfindungsgemäße Ver-
10 fahren zweckmäßig, dass die Extrusionstemperatur oberhalb der Glasübergangs-
temperatur T_g des Cycloolefinopolymers (COC) liegt, im allgemeinen mindestens
5°C, vorzugsweise 10 bis 180 °C, insbesondere 15 bis 150 °C, über der Glasüber-
gangstemperatur des Cycloolefinopolymers (COC).

15 Für die Zwischenschichten und Deckschichten können prinzipiell die gleichen
Polymere verwendet werden wie für die Basisschicht. Bevorzugt können die
Deckschichten und ggf. die Zwischenschichten aus einem Gemisch von Polymeren,
einem Copolymeren oder einem Homopolymeren bestehen, welche Ethylen-2,6-
naphthalat-Einheiten und/oder Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Bis zu
20 30 mol-% der Polymere können aus weiteren Comonomeren (z.B. Ethylen-
isophthalat-Einheiten) bestehen.

Bevorzugt ist, dass mindestens eine Deckschicht nicht mit Cycloolefinopolymer
(COC) ausgerüstet ist. Diese Deckschicht enthält im wesentlichen die genannten
25 thermoplastischen Polyester und ist ggf. mit Antiblock- und/oder Gleitmitteln
ausgerüstet.

Die Basisschicht und die anderen Schichten können zusätzlich übliche Additive, wie
z.B. Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem
30 Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als

Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet)
5 sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, Lithiumfluorid, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polymerpartikel, z.B. Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.
10

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehreren verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den
15 Polymeren der einzelnen Schichten der Folie in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0 bis 25 Gew.-% erwiesen (bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht). Eine detaillierte Beschreibung
20 geeigneter Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A-0 602 964.

Geeignete Gleitmittel sind z.B. Polydimethylsiloxan, Carbonsäuren, Metallsalze von Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Carbonsäureester. Eine detaillierte Beschreibung findet sich beispielsweise in Kunststoff-Additive, 2. Ausgabe, Carl Hanser
25 Verlag München Wien S. 309 bis 347.

Zu Verbesserung des Weißgrades der Folie kann die Basisschicht und/oder ggf. eine andere zusätzliche Schicht eine weitere Pigmentierung enthalten. Hierbei hat es sich als besonders günstig erwiesen, als zusätzliche Additive Bariumsulfat in
30 einer Korngröße von bevorzugt 0,3-0,8 µm, insbesondere 0,4-0,7 µm oder Titandioxid in einer Korngröße von bevorzugt 0,05-0,3 µm, auszuwählen. Die Folie

erhält hierdurch ein brillantes, weißes Aussehen. Die Partikelkonzentration an Bariumsulfat bzw. Titandioxid liegt bevorzugt bei 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise bei 1 bis 20 Gew.-%, und ganz bevorzugt bei 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der damit ausgerüsteten Schicht.

5

Die Gesamtdicke der Folie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Folie haben Gesamtdicken von 4 bis 500 µm, wobei 8 bis 300 µm, insbesondere 10 bis 300 µm, besonders bevorzugt sind. Die Dicke der gegebenenfalls vorhandenen Zwischenschicht/en beträgt im allgemeinen jeweils unabhängig voneinander 0,5 bis 15 µm, wobei Zwischenschichtdicken von 1 bis 10 µm, insbesondere 1 bis 8 µm, bevorzugt sind. Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf eine Zwischenschicht. Die Dicke der Deckschicht/en wird unabhängig von den anderen Schichten gewählt und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10 µm, insbesondere 0,2 bis 5 µm, vorzugsweise 0,3 bis 2 µm, wobei beidseitig aufgebraute Deckschichten bezüglich Dicke und Zusammensetzung gleich oder verschieden sein können. Die Dicke der Basisschicht ergibt sich entsprechend aus der Differenz von Gesamtdicke der Folie und der Dicke der aufgebrauchten Deck- und Zwischenschicht/en und kann daher analog der Gesamtdicke innerhalb weiter Grenzen variieren.

10

15

20

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfolie nach dem an sich bekanntem Koextrusionsverfahren.

25

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, dass die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse koextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walzen abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

30

Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung, =MD-Richtung) und anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung, =TD-Richtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung erfolgt bevorzugt mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufender Walzen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen.

Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Querstreckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt von 3,5:1 bis 4,5:1.

Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von ca. 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie sowohl chemisch behandelt werden als auch corona- bzw. flammbehandelt sein. Die Behandlungsintensität sollte so gewählt werden, dass die Oberflächenspannung der Folie im allgemeinen über 45 mN/m liegt.

Ebenso kann zur Einstellung weiterer Eigenschaften die Folie beschichtet werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupfverbessernd oder dehäsiv wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über in-line coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung auf die Folie aufzubringen.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Folie drückt sich durch einen hohen Weißgrad, durch eine hohe Opazität in Kombination mit mindestens einer hochglänzenden Oberfläche aus. Der Weißgrad der Folie beträgt mehr als 70 %, bevorzugt mehr als 75 % und besonders bevorzugt mehr als 80 %. Die Opazität der
5 erfindungsgemäßen Folie beträgt mehr als 55 %, bevorzugt mehr als 60 % und besonders bevorzugt mehr als 65 %. Der Glanz der erfindungsgemäßen Folie beträgt mindestens einseitig mehr als 100, bevorzugt mehr als 120 und besonders bevorzugt mehr als 130 bei einem Meßwinkel von 20° (DIN 67530).

10 Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass das bei der Herstellung der Folie immanent anfallende Regenerat in einer Konzentration von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder verwendet werden kann, ohne dass dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden. Insbesondere wird durch das Regenerat (im wesentlichen aus
15 Polyesterrohstoff und Cycloolefincopolymeren (COC) bestehend) die Folie nicht undefiniert in der Farbe verändert, was bei den Folien nach dem Stand der Technik der Fall ist. Bevorzugt ist, dass die hochglänzende Deckschicht regeneratfrei bleibt.

Darüber hinaus besteht ein weiterer Vorteil der Erfindung darin, dass die
20 Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie vergleichbar sind mit herkömmlichen transparenten Folien nach dem Stand der Technik. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert.

25 Die Folie eignet sich sehr gut für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, für Schutzverkleidungen von Maschinen und Fahrzeugen sowie zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln. Daneben ist sie auch hervorragend für den Einsatz im industriellen Bereich, z.B. bei der Herstellung von Prägefolien oder als Etikettenfolie, geeignet. Daneben ist
30 die Folie natürlich besonders geeignet für Bildaufzeichnungspapiere, Druckbögen,

magnetische Aufzeichnungskarten, um nur einige mögliche Anwendungen zu nennen.

5 Das Verarbeitungs- und das Wickelverhalten der Folie, insbesondere auf schnell-
laufenden Maschinen (Wickler, Metallisierer, Druck- und Kaschiermaschinen) ist
ausgesprochen gut. Ein Maß für das Verarbeitungsverhalten ist der Reibungs-
koeffizient der Folie, der kleiner als 0,6 ist. Das Wickelverhalten wird neben einem
guten Dickenprofil, einer hervorragenden Planlage und einem niedrigen Reibungs-
koeffizienten entscheidend durch die Rauigkeit der Folie beeinflusst. Es hat sich
10 herausgestellt, dass die Wickelung der erfindungsgemäßen Folie insbesondere
dann gut ist, wenn unter Einbehalt der anderen Eigenschaften die mittlere Rauigkeit
in einem Bereich von 50 bis 250 nm liegt. Die Rauigkeit lässt sich u.a. durch
Variation der COC-Konzentration, der Deckschichtdicke, ggf. der Deckschicht-
rezeptur, und den Verfahrensparametern beim Herstellungsprozess im angege-
15 benen Bereich variieren.

Die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) fasst die wichtigsten erfindungsgemäßen
Folieneigenschaften noch einmal zusammen.

[]

Tabelle 1

	Erfindungsgemäßer Bereich	bevorzugt	besonders bevorzugt	Einheit	Messmethode
Formulierung					
Konzentration des Cycloolefincopolymeren (COC) in der Basisschicht, und/oder Zwischenschichten, und/oder einer Deckschicht	2-60	4-50	6-40	Gew.-%	
Glasübergangstemperaturen des Cycloolefincopolymeren (COC)	70-270	90-250	110-220	°C	DIN 73 765
Folieneigenschaften					
Weißgrad	> 70	> 75	> 80	%	Berger
Opazität	> 55	> 60	> 65	%	DIN 53 146
COF	< 0,6	< 0,55	< 0,5		DIN 53 375
Oberflächenglanz mindestens einseitig	> 100	> 120	> 130		DIN 67 530 (Meßwinkel 20°)
Mittlere Rauigkeit R_a	50-300	60-250	70-200	nm	DIN 4768, Cut-off von 0,25 mm

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßwerte benutzt:

DIN = Deutsches Institut für Normung

5 ISO = International Organization for Standardisation

ASTM = American Society for Testing and Materials

SV-Wert (standard viscosity)

10 Die Standardviskosität SV (DCE) wird, angelehnt an DIN 53726, in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

15 **Reibung**

Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Oberflächenspannung

20 Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Rauigkeit

25 Die Rauigkeit R_a der Folie wurde nach DIN 4768 bei einem Cut-off von 0,25 mm bestimmt.

Weißgrad und Opazität

30 Die Bestimmung des Weißgrades und der Opazität erfolgt mit Hilfe des elektrischen Remissionsphotometers "ELREPHO" der Firma Zeiss, Oberkochen (DE), Normlichtart C, 2° Normalbeobachter. Die Opazität wird nach DIN 53 146 bestimmt. Der Weißgrad wird als $WG = RY + 3RZ - 3RX$ definiert.

WG = Weißgrad, RY, RZ, RX = entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz des Y-, Z- und X-Farbmessfilters. Als Weißstandard wird ein Pressling aus Bariumsulfat (DIN 5033, Teil 9) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung ist z.B. in Hansl Loos "Farbmessung", Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989), beschrieben.

5

Lichtdurchlässigkeit

Die Lichtdurchlässigkeit wird in Anlehnung an ASTM-D 1033-77 gemessen.

Glanz

- 10 Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bei einem Meßwinkel von 20° bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale
- 15 elektrische Größe angezeigt. Der Messwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Glasübergangstemperatur

- 20 Die Glasübergangstemperatur Tg wurde anhand von Folienproben mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt (DIN 73 765). Verwendet wurde das Gerät DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang Tg ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpierrelexation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als Tg wurde die Temperatur genom-
- 25 men, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität - unabhängig von der peakförmigen Enthalpierrelexation - ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet.

- 30 Die nachfolgenden Beispiele dienen zu näheren Erläuterung der Erfindung: Es handelt sich um koextrudierte, mehrschichtige Folien.

Beispiel 1

Nach der Koextrusions-Technologie wird eine 23 µm dicke mehrschichtige Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Basisschicht und A die Deckschichten darstellen. Die Basisschicht B ist 21 µm dick und die beiden
5 Deckschichten, die die Basisschicht überziehen, sind jeweils 1 µm dick. Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm) wurden bei 150 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 100 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt. Daneben wurden Chips aus Cycloolefincopolymeren
10 (COC) der Fa. Ticona: ®Topas 6015 (COC bestehend aus 2-Norbornen und Ethylen, siehe auch W. Hatke: Folien aus COC, Kunststoffe 87 (1997) 1, S. 58-62) mit einer Glasübergangstemperatur Tg von 170 °C ebenfalls dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt. Der Anteil des Cycloolefincopolymeren (COC) an der Basisschicht betrug 10 Gew.-%.

15 Die 1 µm dicken Deckschichten enthalten 93 % Polyester (RT49, Fa. Kosa, Deutschland) sowie 7 % eines Masterbatches, dass neben Polyester 10.000 ppm Siliciumdioxid (®Sylobloc, Fa. Grace, Deutschland) enthält.

20 Es wurde durch Koextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine weiße, opake dreischichtige Folie einer Gesamtdicke von 23 µm hergestellt

Basisschicht B, Mischung aus:

25	90,0 Gew.-%	Polyethylenterephthalat-Homopolymer (RT49, Fa. Kosa, Deutschland)
	10,0 Gew.-%	Cycloolefincopolymeren (COC) der Fa. Ticona, ®Topas 6015, Deutschland

30 Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

5	Extrusion:	Temperaturen der Basis- und der Deckschicht:	280 °C
		Temperatur der Abzugswalze:	30 °C
	Längsstreckung:	Temperatur:	80 - 125 °C
		Längsstreckverhältnis:	4,2
	Querstreckung:	Temperatur:	80 - 135 °C
		Querstreckverhältnis:	4,0
	Fixierung:	Temperatur:	230 °C
	Dauer:		3 s

- 10 Die Folie hatte die geforderten guten Eigenschaften und zeigt das gewünschte Handling und das gewünschte Verarbeitungsverhalten. Die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in der Tabelle 2 zusammengefasst

Beispiel 2

- 15 Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt in die Basisschicht 50 Gew.-% Regenerat dazugegeben. Die Konzentration des Cycloolefincopolymeren (COC) in der damit hergestellten Folie betrug wiederum 10 Gew.-%. Die Verfahrensparameter wurden im Vergleich zu Beispiel 1 nicht geändert. Es wurde die Gelbverfärbung der Folie visuell beobachtet. Anhand der Tabelle 2 erkennt man, dass kaum eine
- 20 Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist.

Basisschicht B, Mischung aus:

- | | | |
|----|-------------|---|
| | 45,0 Gew.-% | Polyethylenterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutschland) |
| 25 | 50,0 Gew.-% | Regenerat (90 Gew.-% Polyester + 10 Gew.-% Topas 6015) |
| | 5,0 Gew.-% | Cycloolefincopolymeren (COC) der Fa. Ticona, ®Topas 6015 |

Deckschichten: Wie in Beispiel 1.

Beispiel 3

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt eine ABA-Folie mit einer Dicke von 96 µm hergestellt, wobei die 92 µm dicke Basisschicht von den je 2 µm dicken Deckschichten überzogen wird. Die Konzentration des Cycloolefincopolymeren (COC) in der Basisschicht betrug 8 Gew.-%. Die Verfahrensparameter wurden im Vergleich zu Beispiel 1 nicht geändert. Es wurde die Gelbverfärbung der Folie visuell beobachtet. Anhand der Tabelle 2 sieht man, dass keine Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist.

10 Basisschicht B (92 µm), Mischung aus:

92,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutschland)

8,0 Gew.-% Cycloolefincopolymeren (COC) der Fa. Ticona, ®Topas 6015

15 Deckschichten: Wie in Beispiel 1. Die Dicke der Deckschichten liegt jedoch bei 2 µm.

Beispiel 4

Im Vergleich zu Beispiel 3 wurde jetzt in die Basis 50 Gew.-% Regenerat dazugegeben. Die Konzentration des Cycloolefincopolymeren (COC) in der Basisschicht betrug wiederum 8 Gew.-%. Die Verfahrensparameter wurden im Vergleich zu Beispiel 1 nicht geändert. Es wurde die Gelbverfärbung der Folie visuell beobachtet. Anhand der Tabelle 2 erkennt man, dass kaum eine Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist.

25

Basisschicht B, Mischung aus:

47,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutschland)

50,0 Gew.-% Eigenregenerat (90 Gew.-% Polyester + 10 Gew.-% Topas 6015)

30

3,0 Gew.-% Cycloolefincopolymeren (COC) der Fa. Ticona, ®Topas 6015

Deckschichten: Wie in Beispiel 3.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde Beispiel 1 aus der DE-A 2 353 347 nachgearbeitet. In Abänderung des
5 Beispiels wurden zusätzlich 50 Gew.-% Regenerat mitverarbeitet. Tabelle 2 zeigt,
dass eine deutliche Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist. Außerdem ist
die Rauigkeit der Folie für viele Anwendungen zu hoch und der Glanz für viel
Anwendungen zu niedrig.

10 Basisschicht B, Mischung aus:

47,5 Gew.-% Polyethylterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutsch-
land)

50,0 Gew.-% Eigenregenerat (95 Gew.-% Polyester + 5 Gew.-% Poly-
propylen)

15 2,5 Gew.-% Polypropylen

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde Beispiel 1 aus der EP-A 0 300 060 nachgearbeitet. In Abänderung des
Beispiels wurden zusätzlich 50 Gew.-% Regenerat mitverarbeitet. Tabelle 2 zeigt,
20 dass eine deutliche Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist. Außerdem ist
die Rauigkeit der Folie für viele Anwendungen zu hoch und der Glanz für viele
Anwendungen zu niedrig.

Basisschicht B, Mischung aus:

25 45,0 Gew.-% Polyethylterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutsch-
land)

50,0 Gew.-% Eigenregenerat (95 Gew.-% Polyester + 5 Gew.-% Poly-
propylen)

30 5,0 Gew.-% Polypropylen

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde Beispiel 1 aus der EP-A 0 360 201 nachgearbeitet. In Abänderung des Beispiels wurden zusätzlich 50 Gew.-% Regenerat mitverarbeitet. Tabelle 2 zeigt, dass eine deutliche Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist. Außerdem ist die Rauigkeit der Folie für viele Anwendungen zu hoch und der Glanz für viel Anwendungen zu niedrig.

Basisschicht B, Mischung aus:

40,0 Gew.-%	Polyethylenterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutschland)
50,0 Gew.-%	Eigenregenerat (95 Gew.-% Polyester + 5 Gew.-% Polypropylen)
10,0 Gew.-%	Polypropylen

Vergleichsbeispiel 4

Es wurde Beispiel 1 aus der DE-A 195 40 277 nachgearbeitet. In Abänderung des Beispiels wurden zusätzlich 50 Gew.-% Regenerat mitverarbeitet. Tabelle 2 zeigt, dass eine deutliche Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist. Außerdem ist die Rauigkeit der Folie für viele Anwendungen zu hoch und der Glanz für viel Anwendungen zu niedrig.

Basisschicht B, Mischung aus:

43,5 Gew.-%	Polyethylenterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutschland)
50,0 Gew.-%	Eigenregenerat (95 Gew.-% Polyester + 5 Gew.-% Polystyrol)
6,5 Gew.-%	Polystyrol

- 27 -

Tabelle 2

Bei- spiel	Folien- dicke	Schicht- aufbau	Additiv zum Polyester- rohstoff	Glasüber- gangstem- peratur	Weiß- grad	Opazität	Beurteil- ung des Gelb- grades der Folie	Glanz (Meß- winkel 20°)	Reibung COF	Mittlere Rauigkeit R _a	
										Auße- n- seite	Innen- seite
	µm			°C	%	%				nm	nm
B1	23	ABA	COC	170	75	75	++	180	0,49	45	48
B2	23	ABA	COC	170	76	80	+	190	0,42	44	46
B3	96	ABA	COC	170	85	85	++	195	0,32	39	40
B4	96	ABA	COC	170	86	90	+	190	0,35	37	38
VB1	155	B	Polypropylen	-10	80	70	-	46	0,45	410	410
VB2	100	B	Polypropylen	-10	88	80	-	57	0,45	180	180
VB3	100	ABA	Polypropylen	-10	92	89	-	54	0,25	370	370
VB4	125	B	Polystyrol	100	82	82	-	51	0,35	480	480

Zeichenerklärung für den Gelbgrad der produzierten Folien:

++ : keine Gelbfärbung ist zu erkennen
 + : geringe Gelbfärbung ist zu erkennen
 - : deutliche Gelbfärbung ist zu erkennen
 VB : Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Polyesterfolie, welche mindestens eine Basisschicht (B) und mindestens eine Deckschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die
5 Basisschicht neben einem thermoplastischen Polyester ein Cycloolefin-copolymer (COC) enthält.
2. Polyesterfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Schichtaufbau A-B-C hat, wobei die Deckschichten A und C gleich oder ver-
10 schieden sind und mindestens eine der Deckschichten kein COC enthält.
3. Polyesterfolie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Deck- und/oder Zwischenschichten aufweist.
- 15 4. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Polyester Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbon-säure-Einheiten enthält.
- 20 5. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem thermoplastischen Polyester um Poly-ethylenterephthalat handelt.
- 25 6. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem COC ausgerüsteten Schichten das COC von 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 4 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 6 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der damit ausgerüsteten Schichten, enthalten.

7. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das COC Polynorbornen, Polytetracyclododecen, Polydimethyloctahydronaphthalin, Polycyclopenten oder Poly(5-methyl)-norbornen enthält.
- 5
8. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das COC als Comonomer Ethylen, Propylen und/oder Butylen, bevorzugt Ethylen, enthält.
- 10
9. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das COC ein Norbornen/Ethylen oder ein Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymerisat ist.
- 15
10. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das COC eine Glasübergangstemperatur von 70 bis 270°C, bevorzugt 90 bis 250°C, insbesondere von 110 bis 220°C, aufweist.
- 20
11. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einen Weißgrad von größer 70%, bevorzugt größer 75%, insbesondere größer 80%, aufweist.
- 25
12. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Opazität von größer 55%, bevorzugt größer 60%, insbesondere größer 65%, aufweist.
- 30
13. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie zumindest einseitig einen Oberflächenglanz von größer 100, bevorzugt größer 120, insbesondere von größer 130, aufweist.

14. Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie zusätzlich übliche Additive wie Antiblockmittel, Pigmente, Stabilisatoren oder Gleitmittel enthält.
- 5 15. Verfahren zur Herstellung einer Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die für die Herstellung der Basis- und Deckschichten und gegebenenfalls Zwischenschichten erforderlichen Ausgangsstoffe über Extruder durch eine Flachdüse koextrudiert und die erhaltene Folie biaxial verstreckt und thermofixiert und
10 gegebenenfalls weiterbehandelt.
16. Verwendung einer Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Formkörpern.
- 15 17. Formkörper hergestellt unter Verwendung einer Polyesterfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 40 277 A (TOYO BOSEKI) 9 May 1996 (1996-05-09) cited in the application page 2, line 1-7 page 3, line 34-41 page 4, line 11-57 page 5, line 1-117 -column 50-61 table 2	1, 4-6, 12, 14, 15
X	EP 0 786 495 A (OJI YUKA SYNT PAPER CO LTD) 30 July 1997 (1997-07-30) page 5, line 1-12 page 5, line 40 -page 6, line 25 examples 5,6 tables 1,3	1, 4, 10, 12, 14

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2001

Date of mailing of the international search report

11/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05608

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 068 949 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 17 January 2001 (2001-01-17) the whole document ----	1,4,6-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 274 (C-1064), 27 May 1993 (1993-05-27) & JP 05 009319 A (UNITIKA LTD), 19 January 1993 (1993-01-19) abstract -----	1,4-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05608

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19540277	A	09-05-1996	JP 3163930 B2	08-05-2001
			JP 8188664 A	23-07-1996
			DE 19540277 A1	09-05-1996
			JP 2611752 B2	21-05-1997
			JP 8208863 A	13-08-1996
			US 6004664 A	21-12-1999
			US 5843578 A	01-12-1998
EP 0786495	A	30-07-1997	JP 9194693 A	29-07-1997
			DE 69701644 D1	18-05-2000
			DE 69701644 T2	07-09-2000
			EP 0786495 A2	30-07-1997
			US 5677055 A	14-10-1997
EP 1068949	A	17-01-2001	DE 19932384 A1	18-01-2001
			EP 1068949 A1	17-01-2001
			JP 2001064492 A	13-03-2001
JP 05009319	A	19-01-1993	JP 3131466 B2	31-01-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05608

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 40 277 A (TOYO BOSEKI) 9. Mai 1996 (1996-05-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 1-7 Seite 3, Zeile 34-41 Seite 4, Zeile 11-57 Seite 5, Zeile 1-117 -Spalte 50-61 Tabelle 2	1,4-6, 12,14,15
X	EP 0 786 495 A (OJI YUKA SYNT PAPER CO LTD) 30. Juli 1997 (1997-07-30) Seite 5, Zeile 1-12 Seite 5, Zeile 40 -Seite 6, Zeile 25 Beispiele 5,6 Tabellen 1,3	1,4,10, 12,14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stabel, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05608

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 068 949 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 17. Januar 2001 (2001-01-17) das ganze Dokument	1,4,6-17
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 274 (C-1064), 27. Mai 1993 (1993-05-27) & JP 05 009319 A (UNITIKA LTD), 19. Januar 1993 (1993-01-19) Zusammenfassung -----	1,4-17

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19540277 A	09-05-1996	JP 3163930 B2	08-05-2001
		JP 8188664 A	23-07-1996
		DE 19540277 A1	09-05-1996
		JP 2611752 B2	21-05-1997
		JP 8208863 A	13-08-1996
		US 6004664 A	21-12-1999
		US 5843578 A	01-12-1998
EP 0786495 A	30-07-1997	JP 9194693 A	29-07-1997
		DE 69701644 D1	18-05-2000
		DE 69701644 T2	07-09-2000
		EP 0786495 A2	30-07-1997
		US 5677055 A	14-10-1997
EP 1068949 A	17-01-2001	DE 19932384 A1	18-01-2001
		EP 1068949 A1	17-01-2001
		JP 2001064492 A	13-03-2001
JP 05009319 A	19-01-1993	JP 3131466 B2	31-01-2001

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)